

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner:  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 15 May 2001 (15.05.01)	
International application No. PCT/EP00/08753	Applicant's or agent's file reference Wa 9843-L
International filing date (day/month/year) 07 September 2000 (07.09.00)	Priority date (day/month/year) 09 September 1999 (09.09.99)
Applicant KÖHLER, Thomas et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 15 February 2001 (15.02.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
 \_\_\_\_\_

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Olivia TEFY Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

Translation

PATENT COOPERATION TREATY  
PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

2

Applicant's or agent's file reference Wa 9843-L	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08753	International filing date (day/month/year) 07 September 2000 (07.09.00)	Priority date (day/month/year) 09 September 1999 (09.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09J 151/00,		
Applicant WACKER-CHEMIE GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 6 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 15 February 2001 (15.02.01)	Date of completion of this report 14 December 2001 (14.12.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08753

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1,3,4,6-12, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages 2,5, filed with the letter of 17 September 2001 (17.09.2001),  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. 1-14, filed with the letter of 17 September 2001 (17.09.2001),  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

This report makes reference to the following document:

D1: US-A-4 133 791.

1. Document D1 is considered to be the closest prior art and describes a method for manufacturing aqueous ethylene copolymer dispersions. Said method has a first step in which an ethylene copolymer dispersion is manufactured by means of polymerisation in the presence of polyvinyl alcohol, and a second step in which polyalkylene glycol is dispersed.

The method as per Claim 1 differs from the method disclosed in D1 in that the addition of polyalkylene oxides is excluded.

Consequently, Claim 1 satisfies the requirements for novelty pursuant to PCT Article 33(2).

2. The present invention addresses the problem of improving the adhesive strength of adhesives based on polyvinyl alcohol-stabilised vinyl acetate-ethylene copolymers. The problem is solved with a method in which a small, defined amount of emulsifying agent is added to the

polymer dispersion after it has been polymerised. This subsequent addition of emulsifying agent significantly increases the adhesive strength of the adhesive, provided the claimed quantities are observed. This solution is not obvious to a person skilled in the art.

Consequently, the subject matter of Claim 1 satisfies the criterion specified in PCT Article 33(3).

3. Claim 1 also satisfies the requirements of PCT Article 33(4).

4. Claims 2 to 14 also satisfy the requirements of PCT Article 33.

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 18 DEC 2001



WIPO PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Wa 9843-L	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08753	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 07/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 09/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09J151/00		
Anmelder WACKER-CHEMIE GMBH et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt 6 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  15/02/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  14.12.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Iraegui Retolaza, E  Tel. Nr. +49 89 2399 8490 

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1,3,4,6-12                      ursprüngliche Fassung

2,5                              eingegangen am                      20/09/2001    mit Schreiben vom                      17/09/2001

**Patentansprüche, Nr.:**

1-14                              eingegangen am                      20/09/2001    mit Schreiben vom                      17/09/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,                      Seiten:
- ☐ Ansprüche,                              Nr.:

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08753

☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	

### 2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt



## **Zu Punkt V**

### **Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

D1 US-A-4,133,791

1. Dokument D1, welches als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, beschreibt ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Äthylene-Copolymerdispersionen, wobei in einem ersten Schritt eine Äthylen-Copolymerdispersion in Gegenwart von Polyvinylalkohol durch Polymerisation hergestellt wird und in einem zweiten Schritt Polyalkyleneglykol verteilt wird.

Das Verfahren Anspruch 1 unterscheidet sich von dem aus D1 bekannten Verfahren dadurch, daß die Zugabe von Polyalkylenoxiden ausgeschlossen wird.

Anspruch 1 erfüllt deshalb das Erfordernis der Neuheit gemäß Artikel 33(2) PCT.

2. Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Klebkraft von Klebemitteln aus Basis von Polyvinylalkohol-stabilisierten Vinylacetat-Ethylen-Copolymeren zu verbessern. Diese Aufgabe wurde mit einem Verfahren gelöst, bei dem der Polymerdispersion nach deren Polymerisation eine geringe, definierte Menge an Emulgator zugegen wird. Diese nachträgliche Emulgatorzugabe, sofern diese in den beanspruchten Mengen erfolgt, die Klebkraft der Klebemittel erheblich steigert. Diese Lösung war für den Fachmann nicht naheliegend.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 erfüllt somit das in Artikel 33(3) PCT genannte Kriterium.

3. Anspruch 1 entspricht auch den Erfordernissen des Artikel 33(4) PCT.

4. Die Ansprüche 2 bis 14 sind auch unter Artikel 33 PCT gewährbar.

lymeranteil einer wäßrigen Polymerdispersion enthalten. Der gravierende Nachteil dieser Vorgehensweise ist, daß bei den großen Mengen an zugegebenen Emulgator die Abbindung und die Wärmestandfestigkeit drastisch verschlechtert werden.

5

Es bestand die Aufgabe, die Adhäsion von Klebemitteln, insbesondere auf der Basis von Polyvinylalkohol-stabilisierten Vinylacetat-Ethylen-Copolymeren, zu verbessern, ohne einen dramatischen Abfall der Kohäsion zu erhalten.

10

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Klebemitteln mit verbesserter Adhäsion, in Form deren wässrigen Dispersionen oder in Wasser redispergierbaren Dispersionspulver, durch Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten und verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, der Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit verzweigten und unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, Vinylaromaten, Vinylhalogenide, Diene und alpha-Olefine, in Gegenwart von Polyvinylalkohol und gegebenenfalls Trocknung der damit erhältlichen Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß nach Abschluß der Polymerisation zu der Dispersion 0.3 bis 3.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, ein oder mehrere Emulgatoren aus der Gruppe der anionischen, kationischen und nichtionischen Emulgatoren zugegeben werden.

20

25

*, ausgenommen Polyalkylenoxide,*

Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyllaurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen, beispielweise VeoVa9, VeoVa10 (Handelsnamen der Fa. Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

30

Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethyl-

35

Styrol und Butadien mit einem Styrol-Gehalt von 10 bis 70 Gew.-%; oder

Styrol und Acrylsäureester wie n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat mit einem Styrol-Gehalt von jeweils 10 bis 70 Gew.-%.

Die Angaben in Gew.-% addieren sich dabei gegebenenfalls mit dem Anteil an den genannten Hilfsmonomeren auf 100 Gew.-% auf.

Am meisten bevorzugt wird die Copolymerisation von Vinylacetat und Ethylen mit 40 bis 99 Gew.-% Vinylacetat und einem Ethylengehalt von 1 bis 60 Gew.-%, wobei gegebenenfalls noch ein oder mehrere der genannten Hilfsmonomere copolymerisiert werden können.

Geeignete Emulgatoren sind anionische, kationische oder nicht-ionische Emulgatoren oder deren Gemische, beispielsweise:

1) Alkylsulfate, besonders solche mit einer Alkylkettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten.

2) Sulfonate, besonders Alkylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 C-Atomen im Alkylrest; gegebenenfalls können diese Alkohole oder Alkylphenole auch mit 1 bis 40 Ethylenoxideinheiten ethoxyliert sein.

3) Phosphorsäureteilester und deren Alkali- und Ammoniumsalze, besonders Alkyl- und Alkylarylphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im organischen Rest, Alkylether- und Alkylaryletherphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkylarylrest und 1 bis 50 EO-Einheiten.

4) Alkylpolyglykoether bevorzugt mit 5 bis 40 EO-Einheiten und Alkylresten mit 8 bis 20 C-Atomen.

5) Alkylarylpolyglykoether bevorzugt mit 5 bis 40 EO-

Einheiten und 8 bis 20 C-Atomen in den Alkyl- und Arylresten.

~~6) Ethylenoxid/Propylenoxid (EO/PO) Blockcopolymere bevorzugt mit 5 bis 40 EO bzw. PO Einheiten.~~

Neufassung der  
✓ Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Klebemitteln mit verbesserter Adhäsion, in Form deren wässrigen Dispersionen oder in Wasser redispersierbaren Dispersionspulver, durch Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten und verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, der Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit verzweigten und unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, Vinylaromaten, Vinylhalogenide, Diene und alpha-Olefine, in Gegenwart von Polyvinylalkohol und gegebenenfalls Trocknung der damit erhältlichen Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß nach Abschluß der Polymerisation zu der Dispersion 0.3 bis 3.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, ein oder mehrere Emulgatoren aus der Gruppe der anionischen, kationischen und nichtionischen Emulgatoren zugegeben werden.
- ausgenommen Pol-alkylenoxide
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere Zusammensetzungen mit Vinylacetat; oder Vinylacetat und Ethylen mit 40 bis 99 Gew.-% Vinylacetat und einem Ethylengehalt von 1 bis 60 Gew.-%; oder Ethylen und Vinylchlorid mit einem Ethylengehalt von 1 bis 40 Gew.-% und einem Vinylchlorid-Gehalt von 50 bis 90 Gew.-%; oder Vinylacetat und weitere Vinylester mit 30 bis 75 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer copolymerisierbarer Vinylester aus der Gruppe umfassend Vinyl-laurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinyl-ester einer alpha-verzweigten Carbonsäure mit 5 bis 11 C-Atomen, gegebenenfalls noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen; oder Styrol und Butadien mit einem Styrol-Gehalt von 10 bis 70 Gew.-%; oder Styrol und Acrylsäureester mit einem Styrol-Gehalt von jeweils 10 bis 70 Gew.-%; gegebenenfalls in Gegenwart von Hilfsmonomeren, polymerisiert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsmonomere nachvernetzende Comonomere wie Acrylami-

doglykolsäure, Methacrylamidoglykolsäuremethylester, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamat, Alkylether von N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid und/oder vorvernetzende, mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere wie Divinyladipat, Di-  
allylmaleat, Allylmethacrylat, Triallylcyanurat in einer Menge von 0.05 bis 10.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere copolymerisiert werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Emulgatoren ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend Alkylsulfate mit 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten, Alkylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 C-Atomen im Alkylrest, Alkyl- und Alkylarylphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im organischen Rest, Alkylether- und Alkylaryletherphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkyl- oder Alkylarylrest und 1 bis 50 EO-Einheiten, Alkylpolyglykolether bevorzugt mit 5 bis 40 EO-Einheiten und Alkylresten mit 8 bis 20 C-Atomen, Alkylarylpolyglykolether mit 5 bis 40 EO-Einheiten und 8 bis 20 C-Atomen in den Alkyl- und Arylresten, ~~Ethylenoxid/Propylenoxid (EO/PO)-Blockcopolymere mit 5 bis 40 EO bzw. PO-Einheiten~~ nach Abschluß der Polymerisation zur wässrigen Dispersion zugegeben werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Emulgatoren Nonylphenolethoxylate und Isotridecylethoxylate mit 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen, Alkylphenolen mit 4 bis 15 C-Atomen im Alkylrest oder ethoxylierten Alkoholen nach Abschluß der Polymerisation zur wässrigen Dispersion zugegeben werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß nach Abschluß der Polymerisation 0.6 bis 1.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, Emulgator zur Dispersion zugegeben werden.
- 5
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von teilverseiftem Polyvinylalkohole mit einem Gehalt von 75 bis 95 Mol-%, Vinylalkoholeinheiten und einer Höppler-Viskosität von 3 bis
- 10 60 mPas erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die teilverseiften Polyvinylalkohole mit einem Gehalt von 75 bis 95 Mol-% Vinylalkoholeinheiten in Kombination mit
- 15 vollverseiften Polyvinylalkoholen mit einem Hydrolysegrad von größer 95 Mol-% bis 100 Mol-% eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von anionischen, kationischen oder nichtionischen Emulgatoren durchgeführt
- 20 wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von pulverförmigen Klebemitteln die mit Emulgator modifizierte, wässrige Dispersion getrocknet
- 25 wird.
11. Verwendung der Verfahrensprodukte nach Anspruch 1 bis 10 als Papierklebstoffe, Verpackungsklebstoffe und Buchbinde-
- 30 klebstoffe.
12. Verwendung der Verfahrensprodukte nach Anspruch 1 bis 10 als Holzklebstoffe, insbesondere Parkettklebstoffe.
- 35 13. Verwendung der Verfahrensprodukte nach Anspruch 1 bis 10 als Klebemittel für Fasermaterialien.

14. Verwendung der Verfahrensprodukte nach Anspruch 1 bis 10  
als Klebemittel im Baubereich, insbesondere Fliesenkleber.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>Wa 9843-L</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/08753</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>07/09/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>09/09/1999</b>
Anmelder  <b>WACKER-CHEMIE GMBH et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 00/08753

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09J151/00 C08F6/14 C08F261/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 133 791 A (KEMENATER CHRISTOF ET AL) 9. Januar 1979 (1979-01-09) Spalte 1, Zeile 34 - Zeile 47 ---	1-3,6-10
A	EP 0 761 697 A (HOECHST AG) 12. März 1997 (1997-03-12) das ganze Dokument ---	1-14
A	DE 196 49 419 A (WACKER CHEMIE GMBH) 4. Juni 1998 (1998-06-04) Ansprüche 1,6 -----	1-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* & \* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Iraegui Retolaza, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP00/08753

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4133791	A	09-01-1979	DE 2659545 A	06-07-1978
EP 0761697	A	12-03-1997	DE 19531515 A	27-02-1997
			AT 192757 T	15-05-2000
			DE 59605168 D	15-06-2000
			ES 2147875 T	01-10-2000
			JP 9136910 A	27-05-1997
DE 19649419	A	04-06-1998	NONE	

## Verfahren zur Herstellung von Klebmitteln mit verbesserter Adhäsion

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Klebmitteln mit verbesserter Adhäsion sowie die Verwendung der damit erhältlichen Klebmittel in Papier-, Verpackungs-, Holz- und Textilklebstoffen sowie in Bauklebern.

Polyvinylalkohol-stabilisierte Vinylacetat-Ethylen-Copolymere werden in Form deren wässrigen Dispersionen häufig zur Verklebung von Papier bzw. Verpackungsmaterialien eingesetzt. Nachteilig ist allerdings, daß die Adhäsion zur Verklebung mit Kunststoffoberflächen häufig nicht ausreichend ist. Für gewöhnlich werden zur Verbesserung der Adhäsion weichmachende Zusätze zugegeben, das Klebmittel mit Polyacrylatdispersion modifiziert oder durch den Einbau von größeren Mengen Ethylen in das Vinylacetat-Ethylen-Copolymere dessen Glasübergangstemperatur herabgesetzt. Nachteilig bei diesen Maßnahmen ist allerdings die deutliche Verminderung der Kohäsion der Klebmittel.

Aus der DE-A 19825052 ist bekannt, die Adhäsion von Klebmitteln auf der Basis von Polyvinylalkohol-stabilisierten Polymerdispersionen dadurch zu verbessern, daß Vinylester von  $\alpha$ -verzweigten, tertiären Monocarbonsäuren mit 11 C-Atomen copolymerisiert werden.

In der EP-A 385734 wird vorgeschlagen, zur Verbesserung der Adhäsion an unpolaren Substanzen Klebmittel auf Basis von Vinylacetat-Ethylen-Copolymerdispersionen einzusetzen, welche in Gegenwart einer definierten Menge an teilverseiftem Polyvinylalkohol und eines nichtionischen Polyoxyethylens mit definiertem HLB-Wert hergestellt worden sind. Nachteilig ist, daß nur eine geringfügige Verbesserung der Adhäsion bei schlechterer Wärmestandfestigkeit erreicht wird.

In der JP-B 95/068504 werden Klebmittel beschrieben, welche 14 bis 30 Gew.-% nichtionogenen Emulgator, bezogen auf den Po-

lymeranteil einer wäßrigen Polymerdispersion enthalten. Der gravierende Nachteil dieser Vorgehensweise ist, daß bei den großen Mengen an zugegebenen Emulgator die Abbindung und die Wärmestandfestigkeit drastisch verschlechtert werden.

5

Es bestand die Aufgabe, die Adhäsion von Klebemitteln, insbesondere auf der Basis von Polyvinylalkohol-stabilisierten Vinylacetat-Ethylen-Copolymeren, zu verbessern, ohne einen dramatischen Abfall der Kohäsion zu erhalten.

10

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Klebemitteln mit verbesserter Adhäsion, in Form deren wässrigen Dispersionen oder in Wasser redispergierbaren Dispersionspulver, durch Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten und verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, der Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit verzweigten und unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, Vinylaromaten, Vinylhalogenide, Diene und alpha-Olefine, in Gegenwart von Polyvinylalkohol und gegebenenfalls Trocknung der damit erhältlichen Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß nach Abschluß der Polymerisation zu der Dispersion 0.3 bis 3.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, ein oder mehrere Emulgatoren aus der Gruppe der anionischen, kationischen und nichtionischen Emulgatoren zugegeben werden.

15

20

25

Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9, VeoVa10 (Handelsnamen der Fa. Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

30

35

Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethyl-

hexylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Bevorzugte Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Als Olefine bevorzugt sind Ethen und Propen. Bevorzugte Vinylaromaten sind Styrol, Methylstyrol, Vinyltoluol, insbesondere Styrol. Als Vinylhalogenid wird Vinylchlorid bevorzugt.

Gegebenenfalls können noch 0.05 bis 10.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Hilfsmonomere aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid, Methacrylamid; ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamidopropansulfonat und N-Vinylpyrrolidon copolymerisiert werden.

Weitere Beispiele für Hilfsmonomere in den angegebenen Mengen sind nachvernetzende Comonomere wie Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid (NMMA), N-Methylolallylcarbamate, Alkylether von N-Methylolacrylamid oder N-Methylolmethacrylamid wie deren Isobutoxyether oder n-Butoxyether. Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmalat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat. Bevorzugt werden die vernetzenden Comonomere in einer Menge von 0.1 bis 3.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, eingesetzt.

Weitere Beispiele für Hilfsmonomere in den angegebenen Mengen sind hydrophobierende und anvernetzende Alkoxysilan-funktionelle Monomere wie Acryloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen-, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether- und Ethoxypropylenglykolether-Reste enthal-

ten sein können. Bevorzugt werden Vinyltriethoxysilan und gamma-Methacryloxypropyltriethoxysilan.

Die Polymerzusammensetzung wird im allgemeinen so gewählt, daß  
5 eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $-30^\circ\text{C}$  bis  $+40^\circ\text{C}$  resultiert. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die  $T_g$  kann auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T.  
10 G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt:  $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$ , wobei  $x_n$  für den Massebruch (Gew%/100) des Monomers  $n$  steht, und  $T_{gn}$  die Glasübergangstemperatur in Grad Kelvin des Homopolymers des Monomer  $n$  ist.  $T_g$ -Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 3rd Edition,  
15 J. Wiley & Sons, New York (1989) aufgeführt.

Bevorzugte Monomerzusammensetzungen enthalten:

Vinylacetat, oder

20 Vinylacetat und Ethylen mit 40 bis 99 Gew.-% Vinylacetat und einem Ethylengehalt von 1 bis 60 Gew.-%; oder

Ethylen und Vinylchlorid mit einem Ethylengehalt von 1 bis 40 Gew.-% und einem Vinylchlorid-Gehalt von 50 bis 90 Gew.-%; oder

25 Vinylacetat und weitere Vinylester mit 30 bis 75 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer copolymerisierbarer Vinylester aus der Gruppe umfassend Vinylacrylat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure mit 5 bis 11 C-Atomen, gegebenenfalls noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen; oder

30 Vinylacetat und Acrylsäureester mit 30 bis 90 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 60 Gew.-% Acrylsäureester, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, gegebenenfalls noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen; oder

n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat; oder

35 Methylmethacrylat und n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat; oder

Vinylchlorid und Acrylsäureester, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat; oder

Styrol und Butadien mit einem Styrol-Gehalt von 10 bis 70 Gew.-%; oder

Styrol und Acrylsäureester wie n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat mit einem Styrol-Gehalt von jeweils 10 bis 70

5 Gew.-%.

Die Angaben in Gew.-% addieren sich dabei gegebenenfalls mit dem Anteil an den genannten Hilfsmonomeren auf 100 Gew.-% auf.

10 Am meisten bevorzugt wird die Copolymerisation von Vinylacetat und Ethylen mit 40 bis 99 Gew.-% Vinylacetat und einem Ethylengehalt von 1 bis 60 Gew.-%, wobei gegebenenfalls noch ein oder mehrere der genannten Hilfsmonomere copolymerisiert werden können.

15 Geeignete Emulgatoren sind anionische, kationische oder nicht-ionische Emulgatoren oder deren Gemische, beispielsweise:

1) Alkylsulfate, besonders solche mit einer Alkylkettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und 1 bis 50 Ethylenoxi-

20 deinheiten.

2) Sulfonate, besonders Alkylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkyl-

25 können diese Alkohole oder Alkylphenole auch mit 1 bis 40

Ethylenoxideinheiten ethoxyliert sein.

3) Phosphorsäureteilester und deren Alkali- und Ammoniumsalze, besonders Alkyl- und Alkylarylphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im organischen Rest, Alkylether- und Alkylaryletherphosphate

30 mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkylarylrest und 1 bis 50 EO-Einheiten.

4) Alkylpolyglykoether bevorzugt mit 5 bis 40 EO-Einheiten und Alkylresten mit 8 bis 20 C-Atomen.

5) Alkylarylpolyglykoether bevorzugt mit 5 bis 40 EO-

35 Einheiten und 8 bis 20 C-Atomen in den Alkyl- und Arylresten.

6) Ethylenoxid/Propylenoxid (EO/PO)-Blockcopolymere bevorzugt mit 5 bis 40 EO- bzw. PO-Einheiten.

Bevorzugt werden Alkylpolyglykolether, besonders bevorzugt mit 5 bis 40 EO-Einheiten und Alkylresten mit 8 bis 20 C-Atomen, Alkylarylpolyglykolether, besonders bevorzugt mit 5 bis 40 EO-Einheiten und 8 bis 20 C-Atomen in den Alkyl- und Arylresten, wie Nonylphenoethoxylate und Isotridecylethoxylate mit 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten. Ebenfalls bevorzugt werden Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen, Alkylphenolen mit 4 bis 15 C-Atomen im Alkylrest, oder ethoxylierten Alkoholen.

Die Herstellung nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren wird in herkömmlichen Reaktoren oder Druckreaktoren in einem Temperaturbereich von 30°C bis 120°C durchgeführt und mit den für die Emulsionspolymerisation üblicherweise eingesetzten Methoden eingeleitet. Im Falle der Copolymerisation von gasförmigen Monomeren wie Ethylen wird vorzugsweise bei einem Druck von 5 bis 85 bar(abs.) gearbeitet. Die Initiierung erfolgt mittels der gebräuchlichen, zumindest teilweise wasserlöslichen Radikalbildner, die vorzugsweise in Mengen von 0.01 bis 3.0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat, Wasserstoffperoxid, t-Butylperoxid, t-Butylhydroperoxid; Kaliumperoxodiphosphat, Azobisisobutyronitril. Gegebenenfalls können die genannten radikalischen Initiatoren auch in bekannter Weise mit 0.01 bis 0.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Reduktionsmittel kombiniert werden. Geeignet sind zum Beispiel Alkaliformaldehydsulfoxylate und Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure. Bei der Redoxinitiierung werden dabei vorzugsweise eine oder beide Redox-Katalysatorkomponenten während der Polymerisation dosiert.

Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart von Polyvinylalkohol als Schutzkolloid, im allgemeinen in einer Menge von 0.1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere. Bevorzugt werden teilverseifte Polyvinylalkohole mit einem Gehalt von 75 bis 95 Mol-%, Vinylalkoholeinheiten und einer Höppler-Viskosität von 3 bis 60 mPas (4 %-ige wässrige Lösung, Methode nach Höppler gemäß DIN



53015), gegebenenfalls in Kombination mit vollverseiften Polyvinylalkoholen mit einem Hydrolysegrad von größer 95 Mol-%, vorzugsweise 98 bis 100 Mol-%.

- 5 Die Polymerisation wird bevorzugt ohne Emulgator durchgeführt. Es könne aber auch alle üblicherweise bei der Emulsionspolymerisation verwendeten Emulgatoren während der Polymerisation eingesetzt werden. Geeignete Emulgatoren sind die oben erwähnten anionischen, kationischen und nichtionischen Emulgatoren, 10 in den dafür üblichen Mengen von 0.1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren. Der für die Polymerisation gewünschte pH-Bereich, der im allgemeinen zwischen 2.5 und 10, vorzugsweise 3 und 8, liegt, kann in bekannter Weise durch Säuren, Basen und übliche Puffersalze, wie Alkaliphosphate 15 oder Alkalicarbonate, eingestellt werden. Zur Molekulargewichtseinstellung können bei der Polymerisation die üblicherweise verwendeten Regler, zum Beispiel Mercaptane, Aldehyde und Chlorkohlenwasserstoffe zugesetzt werden.
- 20 Die Polymerisation kann, unabhängig vom gewählten Polymerisationsverfahren, diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne Verwendung von Saatlatizes, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder unter 25 teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden. Der Festgehalt der so erhältlichen Dispersion beträgt 20 bis 75 %.
- Nach Abschluß der Polymerisation werden 0.3 bis 3.0 Gew.-%, 30 vorzugsweise 0.6 bis 1.5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, ein oder mehrere Emulgatoren aus der Gruppe der oben genannten anionischen, kationischen und nichtionischen Emulgatoren zugegeben.
- 35 Zur Herstellung von pulverförmigen Klebemitteln kann die mit Emulgator modifizierte, wässrige Dispersion anschließend getrocknet werden. Die Trocknung der Dispersion kann mittels Sprühtrocknung, Gefriertrocknung oder Wirbelschichttrocknung

erfolgen. Bevorzugt wird die Sprühtrocknung in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im allgemeinen im Bereich von 55°C bis 100°C, bevorzugt 65°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt.

Zur Sprühtrocknung wird die Dispersion des Polymerisats mit einem Festgehalt von vorzugsweise 20 % bis 75 % gemeinsam mit Schutzkolloiden als Verdüsungshilfe versprüht und getrocknet werden. Als Schutzkolloide können dabei beispielsweise teilverseifte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Stärken, Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate eingesetzt werden. Bevorzugt werden bei diesem Verfahrensschritt 5 bis 20 Gew.-% Schutzkolloid, bezogen auf das Polymerisat, zugesetzt. Gegebenenfalls können noch Zusätze dem Polymerpulver zugegeben werden. Beispiele für Zusatzstoffe zur Modifizierung sind Antiblockmittel, Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher, Verfilmungshilfsmittel, Antischaummittel, Katalysatoren, Rheologiehilfsmittel, Verdickungsmittel und Haftmittel.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen und in Wasser redispersierbaren Redispersionspulver eignen sich als Klebemittel zum Verkleben unterschiedlicher Substrate; beispielsweise Holz, Pappe, Papier und Fasermaterialien. Besonders geeignet sind die Dispersionen und Pulver als Papierklebstoffe, Verpackungsklebstoffe, Buchbindeklebstoffe, Holzklebstoffe, Parkettklebstoffe, als Klebemittel für Fasermaterialien und als Klebemittel im Baubereich, beispielsweise Fliesenkleber.

Für diese Anwendungen können die Dispersionen bzw. Pulver mit den entsprechenden Zusatzstoffen modifiziert werden. Geeignete Zusatzstoffe sind Füllstoffe wie Kreide oder Gips. Weiter können Netzmittel, Dispergiermittel, Verdicker, Entschäumer und/oder Konservierungsstoffe zugegeben werden.

Überraschend ist die verbesserte Adhäsion der Klebrohstoffe, auf unterschiedlichen Substraten, die bei nachträglichem Zu-

satz bereits sehr geringer Mengen an Emulgatoren beobachtet wird. Werden die Emulgatoren bereits während der Polymerisation der Polymerdispersion eingesetzt, so tritt dieser Effekt der Adhäsionsverbesserung in weit geringerem Ausmaß auf, und Abbindegeschwindigkeit und Kohäsion nehmen deutlich ab. Bei Einsatzmengen oberhalb 1.5 Gew.-% Emulgator, bezogen auf Dispersion, bleibt die Adhäsionssteigerung zwar erhalten, aber Abbindegeschwindigkeit und Kohäsion nehmen im Vergleich zur unmodifizierten Dispersion ab.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Herstellung der Klebemitteldispersionen:

In einem Druckreaktor wurden 5 Gewichtsteile eines teilverseiften Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 90 Mol-%, 104 Gewichtsteile Wasser und 100 Gewichtsteile Vinylacetat vorgelegt. Es wurde auf 50°C aufgeheizt und Ethylen mit einem Druck von 50 bar aufgepreßt. Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts wurde eine Lösung von 0.2 Gewichtsteilen Kaliumpersulfat in 5.8 Gewichtsteilen Wasser und eine Lösung von 0.1 Gewichtsteilen Ascorbinsäure in 5.8 Gewichtsteilen Wasser zudosiert. Nach Beendigung der Polymerisation resultierte eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 55 % und einer Copolymerzusammensetzung von 18 Gew.-% Ethylen und 82 Gew.-% Vinylacetat.

Die Klebemittel für die Beispiele 2 bis 10, und die Vergleichsbeispiele 11 und 15, wurden durch nachträgliche Zugabe von Emulgator in der in Tabelle 1 angegebenen Art und Menge (Gew.-% Emulgator bezogen auf Gesamtgewicht der Polymerdispersion), hergestellt.

Für die Klebemittel der Vergleichsbeispiele 12 bis 14 wurden die angegebenen Emulgatoren in der angegebenen Menge bereits während der Polymerisation zugegeben.

In Vergleichsbeispiel 1 wurde weder während, noch nach der Polymerisation Emulgator zugegeben.

Zur Testung der Klebemittel wurden folgende Testverfahren eingesetzt:

5

Bestimmung der Haftungssumme (HS):

Papierteststreifen (10 mm x 50 mm) wurden mit je 50 µm Schichtdicke der zu prüfenden Klebstoffe bestrichen und auf 7 verschiedene Kunststoffolien geklebt. Nach 2 Stunden Trockenzeit wurde die Teststreifen abgezogen und dabei die Haftfestigkeit wie folgt beurteilt:

10

1 = sehr gute Haftung, 100 % Materialausriß

2 = gute Haftung, überwiegend Materialausriß

3 = Haftung, Trennung mit Widerstand ohne Materialausriß

15

4 = keine Haftung, Abplatzen

Durch Addition der 7 Beurteilungswerte wurde die Haftungssumme erhalten.

Bestimmung der Abbindegeschwindigkeit (AZG):

20

Während des Abbindevorganges eines Dispersionsklebstoffes

nimmt die Festigkeit der Klebung zu. Der Abbindevorgang kann durch die Änderung der Festigkeit einer Klebfuge in Abhängigkeit von der Zeit beschrieben werden. Dazu wurde die Zeit bestimmt, bei der einer Verklebungsfläche von 1 cm<sup>2</sup> einer beschleunigungsfreien Belastung von 2 N senkrecht zur Klebfläche

25

gerade standhält. Der Prüfvorgang wurde solange wiederholt, bis die kürzeste Abbindezeit auf  $\pm 0.2$  sec. eingegrenzt war.

Bestimmung der Wärmestandfestigkeit (Kohäsion, WSF):

30

Es wurden 6 Prüfkörper mit einer verklebten Fläche von je 9 cm<sup>2</sup> hergestellt. Dazu versah man je zwei Sperrholzstäbchen

(125 mm x 30 mm x 4 mm) auf einer Länge von 30 mm mit einem Klebstoffauftrag von 100 µm Schichtdicke, lagerte diese geschlossen 1 Minute ohne Preßdruck und anschließend 30 min

35

mit einem Preßdruck von 0.2 N/mm<sup>2</sup>. Die Prüfkörper wurden daraufhin 7 Tage bei 23°C und 50 % Luftfeuchtigkeit gelagert und vor der Prüfung 4 Stunden bei 70  $\pm$  0.5°C in einem Umlufttrockenschrank temperiert. Nach der Lagerung wurde mit den Prüf-

körpern die Klebefestigkeit im Zug-Scher-Versuch ermittelt, wobei mit einer Zugprüfmaschine mit 50 mm/min Abzugsgeschwindigkeit die verklebten Prüfkörper auseinandergezogen und bis zum Bruch belastet wurden. Beim Bruch wurde die dabei auftretende Maximalkraft  $F_{\text{Max}}$  ermittelt. Die Klebfestigkeit  $T$  errechnet sich aus  $T = F_{\text{Max}}/A$ , wobei  $A$  die geklebte Prüffläche in  $\text{mm}^2$  ist.

- Die Testergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:
- 10 Der Vergleich der Ergebnisse von Beispiel 2 bis 6 mit dem von Vergleichsbeispiel 1 zeigt, daß bereits bei geringen Mengen und nachträglichem Zusatz von Emulgator eine deutliche Verbesserung der Adhäsion (HS) erhalten wird, bei gleichzeitig allenfalls geringfügig verringerter Kohäsion (WSF).
- 15 Dieser Effekt wird besonders deutlich bei Einsatzmengen von 0.6 Gew.-% bis 1.5 Gew.-% (Beispiele 2-6, 8, 9), wobei ein Optimum bezüglich Adhäsion (HS), Abbindegeschwindigkeit (AZG) und Kohäsion (WSF) erhalten wird.
- Unterhalb von 0.6 Gew.-% (Beispiel 7) erhält man keine signi-
- 20 fikante Erhöhung der Adhäsion.
- Bei Zugabemengen von mehr als 3.0 Gew.-% (Vergleichsbeispiel 11, 15) wird zwar die Adhäsion noch verbessert, aber mit deutlich erhöhter Abbindegeschwindigkeit (AZG) und dramatischem Abfall der Kohäsion (V.bsp. 15).
- 25 Der Vergleich von Beispiel 2 mit Vergleichsbeispiel 14 zeigt, daß die Verbesserung der Adhäsion nur bei nachträglicher Zugabe des Emulgators eintritt.

Tabelle 1:

Beispiel	Emulgator	HS	AZG	WSF
V.Bsp. 1	- - -	22	2.2	2.4
Bsp. 2	1.0 % Emulgator 1	16	2.2	2.3
Bsp. 3	1.0 % Emulgator 2	19	3.4	2.1
Bsp. 4	1.0 % Emulgator 3	16	2.6	2.0
Bsp. 5	1.0 % Emulgator 4	17	4.4	2.2
Bsp. 6	1.0 % Emulgator 5	16	2.0	2.3
Bsp. 7	0.3 % Emulgator 1	22	2.2	2.4
Bsp. 8	0.6 % Emulgator 1	21	2.2	2.3
Bsp. 9	1.5 % Emulgator 1	16	2.6	2.2
Bsp. 10	3.0 % Emulgator 1	15	4.4	2.2
V.Bsp. 11	5.0 % Emulgator 1	15	4.8	2.2
V.Bsp. 12	0.5 % Emulgator 2 einpol.	22	1.8	2.0
V.Bsp. 13	0.5 % Emulgator 1 einpol.	20	2.0	2.2
V.Bsp. 14	1.0 % Emulgator 1 einpol.	20	2.1	2.0
V.Bsp. 15	15 % Emulgator 1	7	16.1	1.1
V.Bsp. 16	1.0 % Weichmacher	20	2.0	2.4

% = Emulgatorzusatz in % Feststoff auf wässrige Dispersion;

5 HS = Haftungssumme, AZG = Abbindeggeschwindigkeit in sec, WSF = Wärmestandfestigkeit (Kohäsion) in N/mm<sup>2</sup>.

Emulgator 1 = Isotridecylethoxylat mit 15 Ethylenoxid-Einheiten (Genapol X 150)

10 Emulgator 2 = Isotridecylethoxylat mit 36 Ethylenoxid-Einheiten (Genapol X 360)

Emulgator 3 = Sulfosuccinathalbester mit ethoxyliertem Alkohol (Aerosol A 102)

Emulgator 4 = Diisohexylsulfosuccinat (Aerosol MA)

Weichmacher = Dibutyladipat (DBA)

15 Emulgator 5 = Isotridecylethoxylat mit 5 Ethylenoxid-Einheiten (Genapol X 50)

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Klebemitteln mit verbesserter Adhäsion, in Form deren wässrigen Dispersionen oder in Wasser redispergierbaren Dispersionspulver, durch Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten und verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, der Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit verzweigten und unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, Vinylaromaten, Vinylhalogenide, Diene und alpha-Olefine, in Gegenwart von Polyvinylalkohol und gegebenenfalls Trocknung der damit erhältlichen Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß nach Abschluß der Polymerisation zu der Dispersion 0.3 bis 3.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, ein oder mehrere Emulgatoren aus der Gruppe der anionischen, kationischen und nichtionischen Emulgatoren zugegeben werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere Zusammensetzungen mit Vinylacetat; oder Vinylacetat und Ethylen mit 40 bis 99 Gew.-% Vinylacetat und einem Ethylengehalt von 1 bis 60 Gew.-%; oder Ethylen und Vinylchlorid mit einem Ethylengehalt von 1 bis 40 Gew.-% und einem Vinylchlorid-Gehalt von 50 bis 90 Gew.-%; oder Vinylacetat und weitere Vinylester mit 30 bis 75 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer copolymerisierbarer Vinylester aus der Gruppe umfassend Vinyl-laurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure mit 5 bis 11 C-Atomen, gegebenenfalls noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen; oder Styrol und Butadien mit einem Styrol-Gehalt von 10 bis 70 Gew.-%; oder Styrol und Acrylsäureester mit einem Styrol-Gehalt von jeweils 10 bis 70 Gew.-%; gegebenenfalls in Gegenwart von Hilfsmonomeren, polymerisiert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsmonomere nachvernetzende Comonomere wie Acrylamido-

- glykolsäure, Methacrylamidoglykolsäuremethylester, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamat, Alkylether von N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid und/oder vorvernetzende, mehrfach
- 5 ethylenisch ungesättigte Comonomere wie Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat, Triallylcyanurat in einer Menge von 0.05 bis 10.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere copolymerisiert werden.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Emulgatoren ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend Alkylsulfate mit 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten, Alkylsulfonate mit
- 15 8 bis 18 C-Atomen, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 C-Atomen im Alkylrest, Alkyl- und Alkylarylphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im organischen Rest, Alkylether- und Alkylaryletherphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkyl- oder
- 20 Alkylarylrest und 1 bis 50 EO-Einheiten, Alkylpolyglykol-ether bevorzugt mit 5 bis 40 EO-Einheiten und Alkylresten mit 8 bis 20 C-Atomen, Alkylarylpolyglykoether mit 5 bis 40 EO-Einheiten und 8 bis 20 C-Atomen in den Alkyl- und
- 25 Arylresten, Ethylenoxid/Propylenoxid (EO/PO)-Blockcopolymeren mit 5 bis 40 EO- bzw. PO-Einheiten nach Abschluß der Polymerisation zur wässrigen Dispersion zugegeben werden.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Emulgatoren Nonylphenolethoxylate und Isotridecylethoxylate mit 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen, Alkylphenolen mit 4 bis 15 C-Atomen im Alkylrest oder ethoxy-
- 35 lierten Alkoholen nach Abschluß der Polymerisation zur wässrigen Dispersion zugegeben werden.



6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß nach Abschluß der Polymerisation 0.6 bis 1.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, Emulgator zur Dispersion zugegeben werden.

5

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von teilverseiftem Polyvinylalkohole mit einem Gehalt von 75 bis 95 Mol-%, Vinylalkoholeinheiten und einer Höppler-Viskosität von 3 bis 60 mPas erfolgt.

10

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die teilverseiften Polyvinylalkohole mit einem Gehalt von 75 bis 95 Mol-% Vinylalkoholeinheiten, in Kombination mit vollverseiften Polyvinylalkoholen mit einem Hydrolysegrad von größer 95 Mol-% bis 100 Mol-% eingesetzt werden.

15

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von anionischen, kationischen oder nichtionischen Emulgatoren durchgeführt wird.

20

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von pulverförmigen Klebemitteln die mit Emulgator modifizierte, wässrige Dispersion getrocknet wird.

25

11. Verwendung der Verfahrensprodukte nach Anspruch 1 bis 10 als Papierklebstoffe, Verpackungsklebstoffe und Buchbindeklebstoffe.

30

12. Verwendung der Verfahrensprodukte nach Anspruch 1 bis 10 als Holzklebstoffe, insbesondere Parkettklebstoffe.

35

13. Verwendung der Verfahrensprodukte nach Anspruch 1 bis 10 als Klebemittel für Fasermaterialien.

14. Verwendung der Verfahrensprodukte nach Anspruch 1 bis 10  
als Klebemittel im Baubereich, insbesondere Fliesenkleber.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/08753

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J151/00 C08F6/14 C08F261/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 133 791 A (KEMENTER CHRISTOF ET AL) 9 January 1979 (1979-01-09) column 1, line 34 - line 47	1-3,6-10
A	EP 0 761 697 A (HOECHST AG) 12 March 1997 (1997-03-12) the whole document	1-14
A	DE 196 49 419 A (WACKER CHEMIE GMBH) 4 June 1998 (1998-06-04) claims 1,6	1-14



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 January 2001

Date of mailing of the international search report

29/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Iraegui Retolaza, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08753

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4133791	A	09-01-1979	DE 2659545 A	06-07-1978
EP 0761697	A	12-03-1997	DE 19531515 A	27-02-1997
			AT 192757 T	15-05-2000
			DE 59605168 D	15-06-2000
			ES 2147875 T	01-10-2000
			JP 9136910 A	27-05-1997
DE 19649419	A	04-06-1998	NONE	